

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Shinya NAGANO et al. Conf.:  
Appl. No.: NEW Group: UNASSIGNED  
Filed: March 24, 2004 Examiner: UNASSIGNED  
For: DIELECTRIC FILMS AND MATERIALS THEREFOR

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

March 24, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

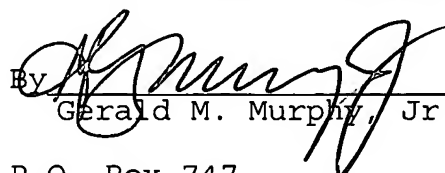
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2003/086164	March 26, 2003
JAPAN	2003/325518	September 18, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/jmb  
3273-0188PUS1

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

Docket No: 3273-a88PUSI  
Appl. No: NEW  
Filed: March 24, 2004  
Inventor Shinya NAGANO  
etal.  
Birch, Stewart, Kolesch  
+ Birch, LLP  
703) 205-8000

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 1 8 日

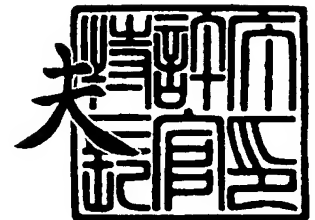
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 2 5 5 1 8  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 2 5 5 1 8 ]

出 願 人  
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 7 8 3

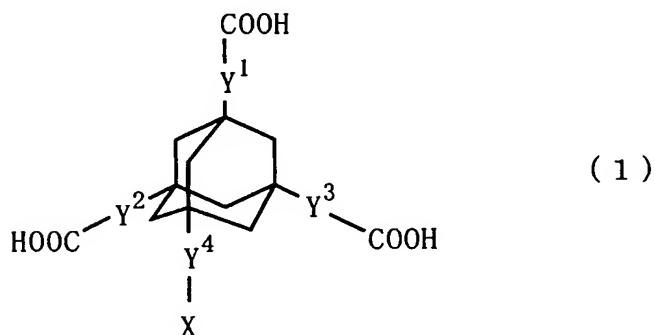
【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03DC040  
【提出日】 平成15年 9月18日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09D177/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県姫路市勝原区朝日谷 1 6 7 - 1 4  
    【氏名】 長野 慎哉  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 6 1 0 - 1 1 - 2  
    【氏名】 橋本 治一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区下野田 2 - 2 6 9 - 4 0 5  
    【氏名】 堤 聖晴  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県姫路市勝原区宮田 8 - 1 - 4 0 1  
    【氏名】 船木 克典  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002901  
    【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社  
    【代表者】 小川 大介  
【代理人】  
    【識別番号】 100101362  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 後藤 幸久  
    【電話番号】 06-6242-0320  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003- 86164  
    【出願日】 平成15年 3月26日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 053718  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9800456

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

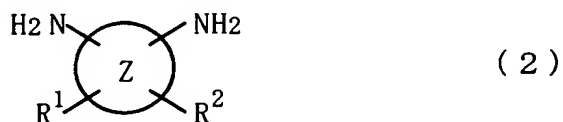
ケトン及びアルデヒド以外の溶媒に、下記式 (1)

【化 1】



(式中、Xは水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)  
で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式 (2)

【化 2】



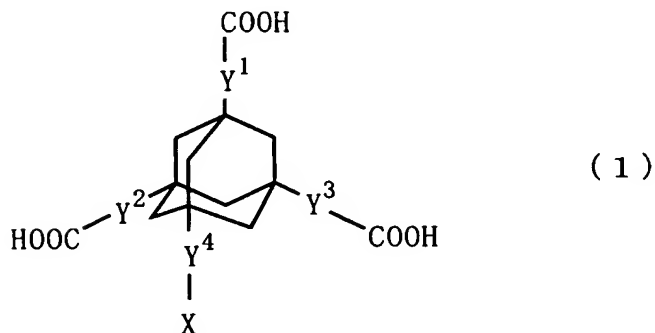
(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、モノ置換アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとを溶解して得られる重合性組成物からなる絶縁膜形成材料。

【請求項 2】

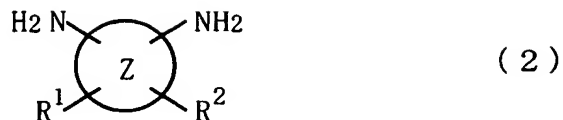
ケトン及びアルデヒド以外の溶媒に、下記式 (1)

【化 3】



(式中、Xは水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)  
で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式 (2)

## 【化 4】



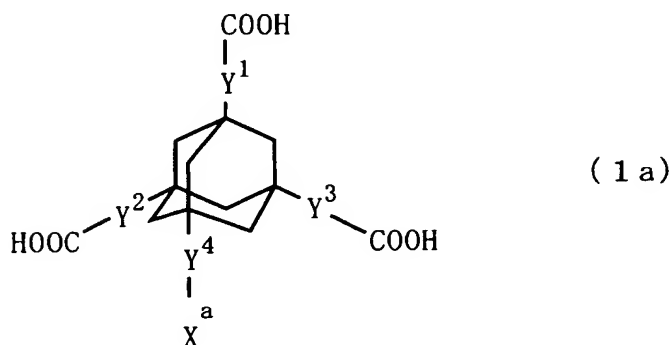
(式中、環 Z は単環または多環の芳香環を示し、 $R^1$ 、 $R^2$  は環 Z に結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、モノ置換アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとを溶解して得られる重合性組成物を重合に付して得られるポリマー。

## 【請求項 3】

下記式 (1 a)

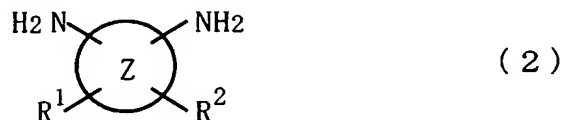
## 【化 5】



(式中、 $X^a$  は水素原子又は炭化水素基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$  は、同一又は異なって、単結合又は 2 価の芳香族環式基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式 (2)

## 【化 6】



(式中、環 Z は単環または多環の芳香環を示し、 $R^1$ 、 $R^2$  は環 Z に結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、モノ置換アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとの重合反応により得られるポリマー。

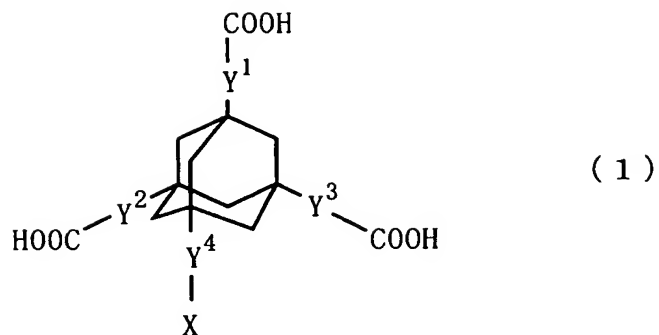
## 【請求項 4】

請求項 2 又は 3 記載のポリマーからなる絶縁膜。

## 【請求項 5】

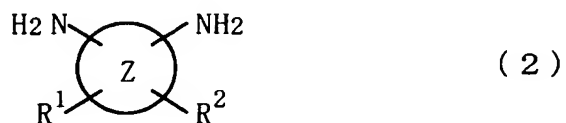
下記式 (1)

## 【化 7】



(式中、Xは水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)  
で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

## 【化 8】



(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、モノ置換アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとから形成されるポリマーからなる絶縁膜であって、5%重量減少温度が500℃以上である絶縁膜。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁膜形成材料及び絶縁膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、高耐熱かつ低誘電率を示すポリベンズアゾール（イミダゾール、オキサゾール、チアゾール）膜を形成する材料、ポリマー及び絶縁膜に関し、さらに詳しくは、半導体部品として有用な絶縁膜形成材料、ポリマー及び絶縁膜に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、アダマンタン骨格を含有するポリベンズアゾールは、高耐熱樹脂として有用であることが知られている（例えば、非特許文献1参照）。特に、3官能・4官能のアダマンタンを用いた高架橋型ポリベンズアゾール類は、内部に分子レベルの空孔を多数有するため、比誘電率が低く、かつ機械的強度と耐熱性を備えているため、層間絶縁膜材料として極めて有用であることが知られている（例えば、特許文献1参照）。これらの高架橋型ポリベンズアゾール類は、ポリリン酸等の縮合剤存在下で加熱するなどの製法にて合成することが可能であるが、得られた高架橋樹脂は溶媒への溶解性が極めて低いため、塗布などによる基板上への薄膜形成は極めて困難である。

【0003】

一方、全芳香族系鎖状のポリベンズアゾール類の薄膜形成方法として、原材料となるモノマーアミン水溶液上に、もう片方の原材料モノマーとなるアルデヒド誘導体を展開させて、気液界面上で重合させた膜を水平付着法で基板上に累積させた後、空气中で熱処理することでポリベンズアゾールの薄膜を形成する方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、この方法では薄膜形成までにかなりの時間を要するため工業生産には適しておらず、また最終工程で前駆体のポリイミンに酸化的熱処理を施すため、得られたポリベンズアゾール膜自身が酸化される可能性が高く、絶縁被膜に必要な機能である低誘電率化が期待できない。

【0004】

【非特許文献1】「ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス (Journal of polymer science)」 Part A-1 (1970), 8 (12), p. 3665-6

【特許文献1】特開2001-332543号公報

【特許文献2】特開昭62-183881号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高い架橋度を有するポリベンズアゾール類からなり、高耐熱性及び低誘電率を有する膜を容易に形成しうる絶縁膜形成材料を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、特定の化合物から形成されるポリマーと、該ポリマーからなり、半導体部品などに有用な絶縁膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

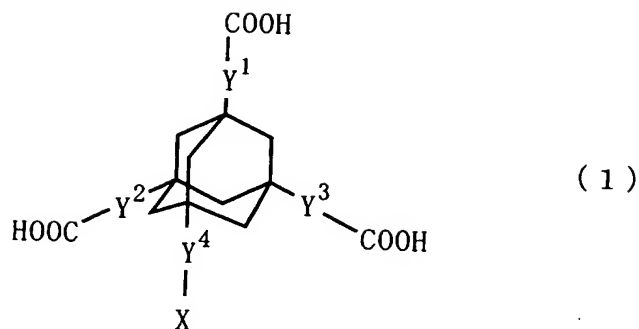
【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、アダマンタンポリカルボン酸と芳香族ポリアミンとを、特定の溶媒に溶解させることにより、高機能性の高架橋型ポリベンズアゾール膜を形成しうることを見だし、本発明を完成した。

【0007】

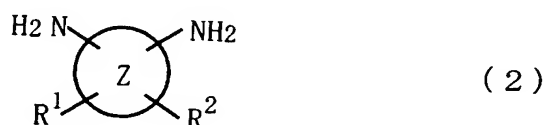
すなわち、本発明は、ケトン及びアルデヒド以外の溶媒に、下記式(1)

## 【化1】



(式中、Xは水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)  
で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

## 【化2】

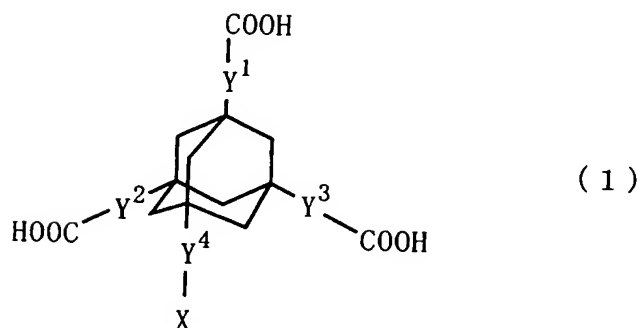


(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、モノ置換アミノ基、水酸基、又はメルカプト基で表される芳香族ポリアミンとを溶解して得られる重合性組成物からなる絶縁膜形成材料を提供する。)

【0008】

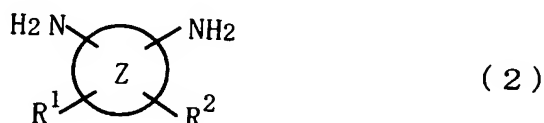
本発明は、また、ケトン及びアルデヒド以外の溶媒に、下記式(1)

## 【化3】



(式中、Xは水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)  
で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

## 【化4】



(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は環Zに結合している置換基で

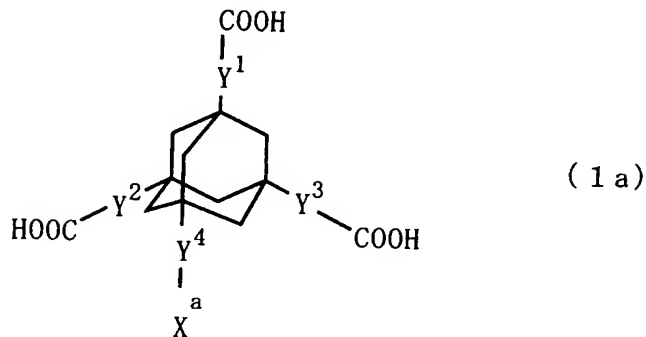


あって、同一又は異なって、アミノ基、モノ置換アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)  
 で表される芳香族ポリアミンとを溶解して得られる重合性組成物を重合に付して得られるポリマーを提供する。

【0009】

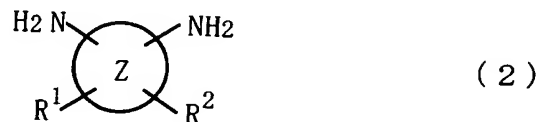
本発明は、さらに、下記式(1a)

【化5】



(式中、 $X^a$ は水素原子又は炭化水素基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)  
 で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

【化6】



(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、モノ置換アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)  
 で表される芳香族ポリアミンとの重合反応により得られるポリマーを提供する。

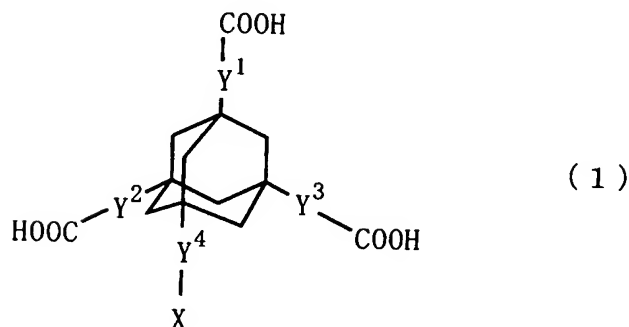
【0010】

本発明は、さらにまた、前記の各ポリマーからなる絶縁膜を提供する。

【0011】

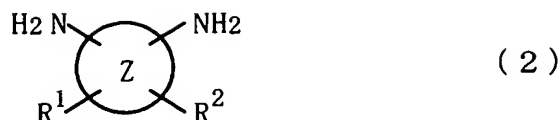
本発明は、また、下記式(1)

【化7】



(式中、Xは水素原子、カルボキシ基、又は炭化水素基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)  
 で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

## 【化 8】



(式中、環 Z は単環または多環の芳香環を示し、 $R^1$ 、 $R^2$  は環 Z に結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、モノ置換アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとから形成されるポリマーからなる絶縁膜であって、5%重量減少温度が500℃以上である絶縁膜を提供する。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明の絶縁膜形成材料によれば、ケトン及びアルデヒド以外の溶媒を用いるため、モノマー成分としての芳香族ポリアミンとのシッフ塩基形成により重合反応が阻害されることがなく、高架橋性の重合体を容易に形成することができる。このような絶縁膜形成材料を用いて形成された絶縁膜は、高い耐熱性と低い誘電率を発揮することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

本発明の絶縁膜形成材料は、ケトン及びアルデヒド以外の溶媒に、前記式(1)で表されるアダマンタンポリカルボン酸と前記式(2)で表される芳香族ポリアミンを溶解して得られる重合性組成物で構成されている。

## 【0014】

## 〔アダマンタンポリカルボン酸〕

前記式(1)で表されるアダマンタンポリカルボン酸は、高い架橋性を有するモノマー成分として本発明の絶縁膜形成材料を構成している。式(1)中、Xにおける炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの結合した基などが含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル基などの炭素数1~20(好ましくは1~10、さらに好ましくは1~6)程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル、1-ブテニル、3-メチル-4-ペンテニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10、さらに好ましくは2~5)程度の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル、プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10、さらに好ましくは2~5)程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキニル基などが挙げられる。

## 【0015】

脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは3~12員)程度のシクロアルキル基、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは3~10員)程度のシクロアルケニル基などの単環の脂環式炭化水素基；アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環など2~4環程度の橋かけ環式炭素環などを有する橋かけ環炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル基などの炭素数6~20(好ましくは6~14)程度の芳香族炭化水素基が挙げられる。

## 【0016】

脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した炭化水素基には、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル基などのシクロアルキル-アル

キル基（例えば、 $C_{3-20}$ シクロアルキル- $C_{1-4}$ アルキル基など）が含まれる。また、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した炭化水素基には、アラルキル基（例えば、 $C_{7-18}$ アラルキル基など）、アルキル置換アリール基（例えば、1～4個程度の $C_{1-4}$ アルキル基が置換したフェニル基又はナフチル基など）などが含まれる。

#### 【0017】

前記脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの結合した基は、置換基を有していてもよい。置換基としては反応を損なわないものであれば特に限定されない。このような置換基として、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、置換オキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ基などのアルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、シリルオキシ基など）、置換オキシカルボニル基（例えば、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基など）、アシル基（例えば、アセチル基などの脂肪族アシル基、アセトアセチル基、脂環式アシル基、芳香族アシル基）、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。

#### 【0018】

本発明では、Xは、水素原子、カルボキシ基、 $C_{1-6}$ アルキル基、又は $C_{6-14}$ 芳香族炭化水素基であるのが好ましい。また、Xとして、特にカルボキシ基を用いた場合には、4つの官能基を有するアダマンタン化合物となるため、より高い架橋性を得ることができる点で好ましい。

#### 【0019】

式(1)中、 $Y^1 \sim Y^4$ における2価の芳香族環式基に対応する芳香環には、単環または多環の芳香族炭化水素環及び芳香族複素環が含まれる。単環の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が挙げられる。多環の芳香族炭化水素環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環などの2つ以上の芳香環がそれぞれ2個以上の原子を共有した縮合環構造をもつもの；ビフェニル環、ビフェニレン環、フルオレン環などの2つ以上の芳香環が単結合等の連結基や脂環式環を介して結合した構造のものなどが挙げられる。芳香族複素環としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1または複数含む単環または多環の芳香族複素環が挙げられる。芳香族複素環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピコリン環などの単環；キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環、フェナジン環などの多環などが挙げられる。これらの芳香環は置換基を有していてもよい。前記置換基としては、Xにおける炭化水素基が有していてもよい置換基として例示のものが挙げられる。

#### 【0020】

アダマンタンポリカルボン酸の代表的な例としては、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、7-メチル-1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、7-フェニル-1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、1, 3, 5-トリス(4-カルボキシフェニル)アダマンタン、1, 3, 5-トリス(4-カルボキシフェニル)-7-メチルアダマンタン、1, 3, 5-トリス(4-カルボキシフェニル)-7-フェニルアダマンタン、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸、1, 3, 5, 7-テトラキス(4-カルボキシフェニル)アダマンタンなどが挙げられる。

#### 【0021】

これらのアダマンタンポリカルボン酸は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0022】

式(1)で表されるアダマンタンポリカルボン酸の調製法としては、特に限定されず、公知乃至慣用の方法が用いられる。式(1)において $Y^1 \sim Y^4$ が芳香環であるアダマンタンポリカルボン酸の代表的な調製法としては、例えば、1, 3, 5, 7-テトラブロモアダマンタンと $Y^1 \sim Y^4$ に相当する芳香族性化合物とを $AlCl_3$ を触媒として反応させて1, 3, 5, 7-テトラ芳香環アダマンタンを生成し、該1, 3, 5, 7-テトラ芳香環置換アダマンタンの芳香環の例えばパラ位をヨウ素によりヨウ素化した後、得られた1,

3, 5, 7-テトラキス(ヨウド化芳香環置換)アダマンタンを、二酸化炭素存在下、*sec*-ブチルリチウムなどの触媒を用いて反応させてカルボキシル化することにより目的物を生成する方法などが挙げられる。

#### 【0023】

なお、前記式(1a)で表されるアダマンタンポリカルボン酸は、前記式(1)で表されるアダマンタンポリカルボン酸のうち、Xが水素原子又は炭化水素基である化合物に相当する。

#### 【0024】

##### [芳香族ポリアミン]

前記式(2)で表される芳香族ポリアミンは、上記のアダマンタンポリカルボン酸とともに本発明の絶縁膜形成材料を構成するモノマー成分として用いられる。式(2)中、環Zにおける芳香環としては、 $Y^1 \sim Y^4$ における2価の芳香族環式基に対応する芳香環として例示のものをを用いることができる。前記芳香環は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、反応を損なわないものであれば特に限定されない。前記置換基の代表的な例として、例えばハロゲン原子(臭素、塩素、フッ素原子など)、脂肪族炭化水素基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、*t*-ブチルなどの炭素数1~4のアルキル基など)、脂環式炭化水素基(シクロヘキシル基などの3~15員程度のシクロアルキル基など)、芳香族炭化水素基(フェニル、ベンジル、ナフチル、トルイル基などの炭素数6~20(好ましくは6~14)程度の芳香族炭化水素基)、保護基で保護されていてもよい水酸基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいメルカプト基などが挙げられる。保護基としては有機合成の分野で慣用のものを使用できる。

#### 【0025】

$R^1$ 、 $R^2$ におけるモノ置換アミノ基としては、アミノ基の有する水素原子の一つを置換基、例えば、脂肪族炭化水素基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、*t*-ブチルなどの炭素数1~10、好ましくは1~6程度のアルキル基；炭素数2~10、好ましくは2~5程度のアルケニル基；炭素数2~10、好ましくは2~5程度のアルキニル基)、脂環式炭化水素基(シクロヘキシル基などの3~15員、好ましくは3~12員程度のシクロアルキル基など)、芳香族炭化水素基(フェニル、ベンジル、ナフチル、トルイル基など炭素数6~14程度の芳香族炭化水素基などで置換した基が用いられる。式(2)中、環Zにおける $R^1$ 、 $R^2$ の位置は、例えば、それぞれ環Zにおける $-NH_2$ (アミノ基)を有する炭素原子に対して、 $\alpha$ 位または $\beta$ 位に位置するのが好ましい。

#### 【0026】

例えば、環Zにおける $-NH_2$ (アミノ基)を有する炭素原子の $\alpha$ 位に $R^1$ (又は $R^2$ )を有する芳香族ポリアミンとアダマンタンポリカルボン酸が反応することにより、5員のアゾール環が形成される。具体的には、例えば、 $R^1$ がアミノ基又はモノ置換アミノ基の場合にはイミダゾール環、 $R^1$ が水酸基の場合にはオキサゾール環、 $R^1$ がメルカプト基の場合にはチアゾール環がそれぞれ形成される。

#### 【0027】

また、環Zにおける $-NH_2$ (アミノ基)を有する炭素原子の $\beta$ 位に $R^1$ (又は $R^2$ )を有する芳香族ポリアミンとアダマンタンポリカルボン酸が反応することにより、6員の含窒素環が形成される。具体的には、例えば、 $R^1$ がアミノ基又はモノ置換アミノ基の場合にはヒドロジアジン環、 $R^1$ が水酸基の場合にはオキサジン環、 $R^1$ がメルカプト基の場合にはチアジン環がそれぞれ形成される。

#### 【0028】

式(2)中、環Zにおける $-NH_2$ (アミノ基)の位置としては、該アミノ基とアダマンタンポリカルボン酸におけるカルボキシル基とが結合して、隣接する炭素原子とともに例えば5員又は6員の環を形成しうる位置であれば特に限定されないが、好ましくは、2つの $-NH_2$ が隣接しない位置である。

#### 【0029】

芳香族ポリアミンの代表的な例としては、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、1

、4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジメルカプトベンゼン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ビス(メチルアミノ)ベンゼン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ビス(メチルアミノ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ビス(フェニルアミノ)ベンゼン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ビス(フェニルアミノ)ベンゼンなどのポリアミノベンゼン類；2, 3, 6, 7-テトラアミノナフタレン、1, 4, 5, 8-テトラアミノナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジアミノ-3, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジアミノ-5, 8-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジアミノ-4, 8-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ジメルカプトナフタレン、2, 7-ジアミノ-3, 6-ジメルカプトナフタレン、1, 4-ジアミノ-5, 8-ジメルカプトナフタレン、1, 5-ジアミノ-4, 8-ジメルカプトナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ビス(メチルアミノ)ナフタレン、2, 7-ジアミノ-3, 6-ビス(メチルアミノ)ナフタレン、1, 4-ジアミノ-5, 8-ビス(メチルアミノ)ナフタレン、1, 5-ジアミノ-4, 8-ビス(メチルアミノ)ナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ビス(フェニルアミノ)ナフタレン、2, 7-ジアミノ-3, 6-ビス(フェニルアミノ)ナフタレン、1, 4-ジアミノ-5, 8-ビス(フェニルアミノ)ナフタレン、1, 5-ジアミノ-4, 8-ビス(フェニルアミノ)ナフタレンなどのポリアミノナフタレン類；3, 3'-ジアミノベンジジン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 4'-ジアミノ-3', 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジメルカプトベンジジン、3, 4'-ジアミノ-3', 4'-ジメルカプトビフェニル、3, 3'-ビス(メチルアミノ)ベンジジン、3, 4'-ジアミノ-3', 4'-ビス(メチルアミノ)ビフェニル、3, 3'-ビス(フェニルアミノ)ベンジジン、3, 4'-ジアミノ-3', 4'-ビス(フェニルアミノ)ビフェニルなどのポリアミノビフェニル類などが挙げられる。

#### 【0030】

その他の代表的な芳香族ポリアミンとしては、例えば、2, 3, 6, 7-テトラアミノアントラセン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシアントラセン、2, 7-ジアミノ-3, 6-ジヒドロキシアントラセン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ジメルカプトアントラセン、2, 7-ジアミノ-3, 6-ジメルカプトアントラセン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ビス(メチルアミノ)アントラセン、2, 7-ジアミノ-3, 6-ビス(メチルアミノ)アントラセン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ビス(フェニルアミノ)アントラセン、2, 7-ジアミノ-3, 6-ビス(フェニルアミノ)アントラセンなどのポリアミノアントラセン類；2, 3, 7, 8-テトラアミノ-1H-フェナレン、3, 8-ジアミノ-2, 7-ジヒドロキシ-1H-フェナレン、2, 8-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシ-1H-フェナレン、3, 8-ジアミノ-2, 7-ジメルカプト-1H-フェナレン、2, 8-ジアミノ-3, 7-ジメルカプト-1H-フェナレン、3, 8-ジアミノ-2, 7-ビス(メチルアミノ)-1H-フェナレン、2, 8-ジアミノ-3, 7-ビス(メチルアミノ)-1H-フェナレン、3, 8-ジアミノ-2, 7-ビス(フェニルアミノ)-1H-フェナレン、2, 8-ジアミノ-3, 7-ビス(フェニルアミノ)-1H-フェナレンなどのポリアミノフェナレン類；4, 5, 9, 10-テトラアミノピレン、4, 9-ジアミノ-5, 10-ジヒドロキシピレン、4, 10-ジアミノ-5, 9-ジヒドロキシピレン、4, 9-ジアミノ-5, 10-ジメルカプトピレン、4, 10-ジアミノ-5, 9-ジメルカプトピレン、4, 9-ジアミノ-5, 10-ビス(メチルアミノ)ピレン、4, 10-ジアミノ-5, 9-ビス(メチルアミノ)ピレン、4, 9-ジアミノ-5, 10-ビス(フェニルアミノ)ピレン、4, 10-ジアミノ-5, 9-ビス(フェニルアミノ)ピレンなどのポリアミノピレン類などが挙げられる。

#### 【0031】

これらの芳香族ポリアミンは、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

式(2)で表される芳香族ポリアミンは、公知乃至慣用の方法により調製することができる。

## 【0032】

## [その他の成分]

本発明の絶縁膜形成材料には、上記以外の他の成分を含んでいてもよく、例えば、重合反応を促進するための触媒を添加してもよい。触媒の代表的な例としては、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒が挙げられる。触媒の使用量は、上記モノマー成分（アダマンタンポリカルボン酸と芳香族ポリアミン）の総量に対して、例えば0～10モル%、好ましくは0～5モル%程度である。また、本発明の絶縁膜形成材料には、溶液の粘性を高めるための増粘剤を添加してもよい。増粘剤の代表的な例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのアルキレングリコール類やポリアルキレングリコール類などが挙げられる。増粘剤の使用量は、絶縁膜形成材料（塗布液）の総量に対して、例えば0～20重量%、好ましくは0～10重量%程度である。さらに、本発明の絶縁膜形成材料には、重合後の分子量を調整するためのモノカルボン酸類、及び／又は重合後の架橋度を調整するためのジカルボン酸類を添加してもよい。モノカルボン酸類の代表的な例としては、アダマンタンカルボン酸、安息香酸などが挙げられ、ジカルボン酸類の代表的な例としては、アダマンタンジカルボン酸、テレフタル酸などが挙げられる。モノカルボン酸類の使用量は、アダマンタンポリカルボン酸に対して、例えば0～10モル%、好ましくは0～5モル%程度であり、ジカルボン酸類の使用量は、アダマンタンポリカルボン酸に対して、例えば0～100モル%、好ましくは0～50モル%程度である。

## 【0033】

本発明の絶縁膜形成材料には、形成される絶縁被膜の基板密着性を高めるための密着促進剤を添加してもよい。密着促進剤の代表的な例としては、トリメトキシビニルシラン、ヘキサメチルジシラザン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、アルミニウムモノエチルアセトアセテートジイソプロピレートなどが挙げられる。密着促進剤の使用量は、上記モノマー成分の総量に対して、例えば0～10重量%、好ましくは0～5重量%程度である。

## 【0034】

## [溶媒]

本発明における溶媒としては、ケトン及びアルデヒド以外の溶媒であれば特に限定されないが、例えば、脂肪族炭化水素（ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど）、脂環式炭化水素（シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンなど）、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素など）、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールなど）、エーテル類〔ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）など〕、エステル類〔ギ酸エステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、安息香酸エステル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）など〕、カルボン酸類（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸など）、非プロトン性極性溶媒（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類）などが挙げられる。これらの溶媒は単独で若しくは2種類以上を混合して使用してもよい。

## 【0035】

本発明の重要な特徴は、上記モノマーを溶解する溶媒として、ケトン及びアルデヒド以外の溶媒を用いる点にある。ケトン又はアルデヒドを溶媒として用いた場合には、該溶媒自身がモノマー成分としての芳香族ポリアミンと反応してシッフ塩基を形成し、重合反応を阻害することにより高い架橋度が得られない。これに対して、ケトン及びアルデヒド以外の溶媒を用いると、該溶媒が芳香族ポリアミンと反応して重合反応を阻害することがなく、高い架橋度の重合体（高分子架橋体）を形成でき、高耐熱性かつ低誘電率の高分子膜

を得ることができる。

#### 【0036】

##### [絶縁膜形成材料]

本発明の絶縁膜形成材料を構成する重合性組成物の調製法は、前記アダマンタンポリカルボン酸と芳香族ポリアミン（モノマー成分）とを溶媒に完全に溶解しうる方法であれば特に限定されず、例えば、モノマー成分、溶媒、その他の成分からなる混合物を攪拌又は静置することにより行われる。アダマンタンポリカルボン酸と芳香族ポリアミンの混合比は、形成する絶縁膜の機能に影響しない限り、使用する溶媒に対する溶解度に応じて任意の比率で使用できる。好ましい混合比は、アダマンタンポリカルボン酸／芳香族ポリアミン（モル比）＝10／90～60／40、より好ましくは20／80～50／50程度である。アダマンタンポリカルボン酸と芳香族ポリアミンとを合計した量（モノマー総量）の溶媒に対する濃度は、使用する溶媒に対する溶解度に応じて任意に選択され、例えば1～60重量％、好ましくは5～50重量％程度である。

#### 【0037】

溶解は、芳香族ポリアミンが酸化されない限度において、例えば空気雰囲気下で行われ、好ましくは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。溶解させる温度は、特に限定されず、モノマーの溶解性や溶媒の沸点に応じて加熱してもよく、例えば0～200℃、好ましくは10～150℃程度である。

#### 【0038】

なお、絶縁膜形成材料としては、高い架橋度により高耐熱性を発揮しうる絶縁膜が得られるため、アダマンタンポリカルボン酸と芳香族ポリアミンとの重縮合生成物（ポリベンズアゾール）を利用することが考えられる。しかし、このようなポリベンズアゾールは、高い架橋性を有するため溶媒への溶解性が低く、塗布により薄膜を形成するための絶縁膜形成材料に用いることは困難であった。これに対し、本発明の絶縁膜形成材料は、上記溶媒にモノマー成分が完全に溶解されているため、そのまま塗布液として基材上に塗布した後に重合させて、高架橋型ポリベンズアゾールからなる絶縁膜を容易に形成することができる。

#### 【0039】

##### [絶縁膜]

本発明の絶縁膜は、上記本発明の絶縁膜形成材料を基材上に塗布することにより形成される。より具体的には、例えば、重合性組成物からなる絶縁膜形成材料を基材上に塗布した後、加熱して重合反応させることにより形成される。前記基材としては、例えば、シリコンウェハー、金属基板、セラミック基板などが挙げられる。塗布方法としては、特に限定されず、スピンコート法、ディップコート法、スプレー法などの慣用の方法を用いることができる。

#### 【0040】

加熱温度は、用いる重合性成分が重合する温度であれば特に制限されないが、例えば100～500℃、好ましくは150～450℃程度であり、一定温度又は段階的温度勾配が付されてもよい。加熱は、形成される薄膜の性能に影響がない限り、例えば空気雰囲気下で行われてもよく、好ましくは不活性ガス（窒素、アルゴンなど）雰囲気下、又は真空雰囲気下で行われる。

#### 【0041】

加熱により、絶縁膜形成材料に含まれるアダマンタンポリカルボン酸と芳香族ポリアミンとの重縮合反応が進行し、重合生成物として、本発明のポリマー（高分子架橋体）であるアダマンタン骨格含有ポリベンズアゾール類（イミダゾール、オキサゾール、チアゾール類）等が形成される。

#### 【0042】

本発明の好ましい絶縁膜では、5％重量減少温度が500℃以上である。絶縁膜の形成に関し、本発明者らは、溶媒としてケトン又はアルデヒドを用いた場合には、該溶媒とモノマー成分の芳香族ポリアミンとの反応によりシッフ塩基が形成され、芳香族ポリアミン

とアダマンタンポリカルボン酸との反応による環形成が阻害されて、例えばフリーのカルボキシル基、アミド基などが分子中に存在し、均一な構造からなるポリマーが得られないという問題を見いだした。本発明は、このような知見に基づいてなされたものであって、特にケトン及びアルデヒド以外の溶媒を用いるため上記のような問題がなく、芳香族ポリアミンのアミノ基等とアダマンタンポリカルボン酸のカルボキシル基等との重縮合反応により完全な環を形成でき、重合生成物として高架橋型ポリベンズアゾール類等を得ることができる。このため、本発明の絶縁膜における5%重量減少温度は通常500℃以上を示し、高い耐熱性を発揮することができる。5%重量減少温度は、絶縁膜を構成する重合体の架橋度により制御され、例えばモノマー成分を適宜選択することにより調整することができる。好ましくは530℃以上、より好ましくは550℃以上である。5%重量減少温度が500℃未満では、耐熱性に劣るため、半導体装置における電子材料部品には不向きである。

#### 【0043】

また、本発明の絶縁膜における比誘電率は、絶縁機能の点から低いほどよく、例えば2.8以下、好ましくは2.6以下、特に2.3以下である。本発明の絶縁膜は、絶縁膜形成材料から形成された重合体に含まれるアダマンタン環、芳香環、及びアゾール環、又は6員の含窒素環（重縮合部分に形成される環）を主な構成単位として含んでいる。このため、本発明の絶縁膜は、例えば、3つの官能基を有するアダマンタンポリカルボン酸を用いることにより、3次元構造を有するアダマンタン化合物と2次元構造を有する芳香族ポリアミンとが結合して、アダマンタン骨格を頂点（架橋点）として3方向に架橋した構造（3つの6角形が互いに2頂点又は2辺を共有してなるユニット）を有する高架橋型高分子膜が形成される。また、4つの官能基を有するアダマンタンポリカルボン酸を用いることにより、アダマンタン骨格を頂点（架橋点）として4方向に架橋した構造（3つの6角形が互いに2辺を共有してなるユニット）を有する網目状の高分子膜を形成することができる。このように、本発明の絶縁膜は、内部に多数の分子レベルの空孔を均一に分散して有するため、上記のような優れた比誘電率を有することができる。

#### 【0044】

本発明の絶縁膜は、例えば、半導体装置等の電子材料部品における絶縁被膜として使用することができ、特に層間絶縁膜として有用である。

#### 【実施例】

#### 【0045】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、赤外線吸収スペクトルデータにおける「s」、「m」、「w」は、各記号の前に記された波長の吸収強度を示し、それぞれ「強い」、「中程度」、「弱い」吸収があったことを意味している。

#### 【0046】

##### 評価試験

実施例及び比較例で得たポリベンズアゾール系高分子膜について、以下の方法に従って評価を行った。

##### （5%重量減少温度）

最高温度550℃まで測定可能な示差熱・熱重量同時測定装置（TG-DTA）を用い、窒素雰囲気下、10℃/minの昇温条件において、ポリベンズアゾール系高分子膜の熱重量測定を行い、全重量の5%が減少した温度（5%重量減少温度）を測定した。

##### （比誘電率）

ポリベンズアゾール系高分子膜の表面にAl電極を形成して比誘電率を測定した。

#### 【0047】

##### 実施例1

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸5.37g（20mmol）と3, 3'-ジアミノベンジジン6.43g（30mmol）を、窒素雰囲気下、室温にてN-メチルピロリドン（NMP：溶媒）に溶解させて塗布液を調製した。この塗布液を細孔径0.1ミ



クロンのフィルターを通した後、8インチのシリコンウェハ上にスピコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で30分間加熱した後、さらに400℃で30分間加熱して膜形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、図1に示される赤外線吸収スペクトルデータにより、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の5%重量減少温度は536℃、比誘電率は2.6であった。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ )

805 (m)、1280 (m)、1403 (m)、1450 (s)、1522 (w)、  
1625 (w)、2857 (w)、2928 (w)、3419 (w)

【0048】

実施例2

実施例1において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにN-メチルピロリドン (NMP) とテトラヒドロフラン (THF) の混合液 [NMP:THF=2:1 (重量比)] を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は536℃、比誘電率は2.6であった。

【0049】

実施例3

実施例1において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにジメチルアセトアミド (DMAC) とテトラヒドロフラン (THF) の混合液 [DMAC:THF=2:1 (重量比)] を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は536℃、比誘電率は2.6であった。

【0050】

実施例4

実施例1において、3,3'-ジアミノベンジジンの代わりに1,2,4,5-テトラアミノベンゼンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は530℃、比誘電率は2.7であった。

【0051】

実施例5

実施例1において、3,3'-ジアミノベンジジンの代わりに2,3,6,7-テトラアミノナフタレンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は542℃、比誘電率は2.6であった。

【0052】

実施例6

実施例1において、3,3'-ジアミノベンジジンの代わりに4,5,9,10-テトラアミノピレンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.6であった。

【0053】

実施例7

実施例1において、3,3'-ジアミノベンジジンの代わりに2,3,6,7-テトラアミノアントラセンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.6であった。

【0054】

実施例8

実施例1において、3,3'-ジアミノベンジジンの代わりに1,3-ジアミノ-4,6-ビス (フェニルアミノ) ベンゼンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上

、比誘電率は2.6であった。

【0055】

#### 実施例9

実施例1において、3,3'-ジアミノベンジジンの代わりに3,3'-ジヒドロキシベンジジンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズオキサゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は535℃、比誘電率は2.5であった。

【0056】

#### 実施例10

実施例1において、3,3'-ジアミノベンジジンの代わりに3,3'-ジメルカプトベンジジンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズチアゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は540℃、比誘電率は2.5であった。

【0057】

#### 実施例11

実施例1において、1,3,5-アダマンタントリカルボン酸の代わりに1,3,5-トリス(4-カルボキシフェニル)アダマンタンを用い、3,3'-ジアミノベンジジンの代わりに1,2,4,5-テトラアミノベンゼンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.5であった。

【0058】

#### 実施例12

実施例1において、1,3,5-アダマンタントリカルボン酸の代わりに1,3,5-トリス(4-カルボキシフェニル)アダマンタンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.4であった。

【0059】

#### 比較例1

実施例1において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにシクロヘキサノン(CHN)を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って高分子膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、図2に示される赤外線吸収スペクトルデータが得られた。図2において、2900 cm<sup>-1</sup>付近(2857 cm<sup>-1</sup>、2928 cm<sup>-1</sup>)の吸収が強かった。これは、溶媒として用いたシクロヘキサノンとモノマーとしての芳香族ポリアミンとの反応により形成したシッフ塩基が残存しており、イミダゾール環の形成が阻害されていることを意味している。得られた膜の5%重量減少温度は426℃、比誘電率は2.9であった。

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>)

805 (m)、1280 (m)、1403 (m)、1450 (s)、1522 (w)、  
1625 (w)、2857 (s)、2928 (s)、3419 (w)

【0060】

#### 比較例2

実施例1において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにシクロペンタノン(CPN)を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って高分子膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、2900 cm<sup>-1</sup>付近(2857 cm<sup>-1</sup>、2928 cm<sup>-1</sup>)の吸収が強かった。これは、溶媒として用いたシクロペンタノンとモノマーとしての芳香族ポリアミンとの反応により形成したシッフ塩基が残存しており、イミダゾール環の形成が阻害されていることを意味している。得られた膜の5%重量減少温度は420℃、比誘電率は3.0であった。

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>)

805 (m)、1280 (m)、1403 (m)、1450 (s)、1522 (w)、  
1625 (w)、2857 (s)、2928 (s)、3419 (w)

【0061】

## 比較例 3

実施例 1 において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにN-メチルピロリドン (NMP) とアセトンの混合液 [NMP:アセトン=2:1 (重量比)] を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行って高分子膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 $2900\text{ cm}^{-1}$  付近 ( $2857\text{ cm}^{-1}$ 、 $2928\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収が中程度である。これは、溶媒として用いたアセトンとモノマーとしての芳香族ポリアミンとの反応により形成したシッフ塩基が残存しており、イミダゾール環の形成が阻害されていることを意味している。得られた膜の 5% 重量減少温度は  $465^{\circ}\text{C}$ 、比誘電率は 2.9 であった。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ )

805 (m)、1280 (m)、1403 (m)、1450 (s)、1522 (w)、  
1625 (w)、2857 (m)、2928 (m)、3419 (w)

【0062】

## 実施例 13

1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸 5.37 g ( $20\text{ mmol}$ ) と 3, 3'-ジアミノベンジジン 8.57 g ( $40\text{ mmol}$ ) を、窒素雰囲気下、室温にてN-メチルピロリドン (NMP:溶媒) に溶解させて塗布液を調製した。この塗布液を細孔径 0.1 ミクロンのフィルターを通した後、8 インチのシリコンウェハ上にスピンコートした。これを窒素雰囲気下、 $300^{\circ}\text{C}$  で 30 分間加熱した後、さらに  $400^{\circ}\text{C}$  で 30 分間加熱して膜形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の 5% 重量減少温度は  $550^{\circ}\text{C}$  以上、比誘電率は 2.3 であった。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ )

805 (m)、1280 (m)、1403 (m)、1450 (s)、1522 (w)、  
1625 (w)、2857 (w)、2928 (w)、3419 (w)

【0063】

## 実施例 14

実施例 13 において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにN-メチルピロリドン (NMP) とテトラヒドロフラン (THF) の混合液 [NMP:THF=2:1 (重量比)] を用いた以外は、実施例 13 と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の 5% 重量減少温度は  $550^{\circ}\text{C}$  以上、比誘電率は 2.3 であった。

【0064】

## 実施例 15

実施例 13 において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにジメチルアセトアミド (DMAC) とテトラヒドロフラン (THF) の混合液 [DMAC:THF=2:1 (重量比)] を用いた以外は、実施例 13 と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の 5% 重量減少温度は  $550^{\circ}\text{C}$  以上、比誘電率は 2.3 であった。

【0065】

## 実施例 16

実施例 13 において、3, 3'-ジアミノベンジジンの代わりに 1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼンを用いた以外は、実施例 13 と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の 5% 重量減少温度は  $550^{\circ}\text{C}$  以上、比誘電率は 2.4 であった。

【0066】

## 実施例 17

実施例 13 において、3, 3'-ジアミノベンジジンの代わりに 2, 3, 6, 7-テトラアミノナフタレンを用いた以外は、実施例 13 と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の 5% 重量減少温度は  $550^{\circ}\text{C}$  以上、比誘電率は 2

3であった。

【0067】

実施例18

実施例13において、3, 3'-ジアミノベンジジンの代わりに4, 5, 9, 10-テトラアミノピレンを用いた以外は、実施例13と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.3であった。

【0068】

実施例19

実施例13において、3, 3'-ジアミノベンジジンの代わりに2, 3, 6, 7-テトラアミノアントラセンを用いた以外は、実施例13と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.3であった。

【0069】

実施例20

実施例13において、3, 3'-ジアミノベンジジンの代わりに1, 3-ジアミノ-4, 6-ビス(フェニルアミノ)ベンゼンを用いた以外は、実施例13と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.3であった。

【0070】

実施例21

実施例13において、3, 3'-ジアミノベンジジンの代わりに3, 3'-ジヒドロキシベンジジンを用いた以外は、実施例13と同様の操作を行って架橋ポリベンズオキサゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.2であった。

【0071】

実施例22

実施例13において、3, 3'-ジアミノベンジジンの代わりに3, 3'-ジメルカプトベンジジンを用いた以外は、実施例13と同様の操作を行って架橋ポリベンズチアゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.2であった。

【0072】

実施例23

実施例13において、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸の代わりに1, 3, 5, 7-テトラキス(4-カルボキシフェニル)アダマンタンを用い、3, 3'-ジアミノベンジジンの代わりに1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.2であった。

【0073】

実施例24

実施例13において、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸の代わりに1, 3, 5, 7-テトラキス(4-カルボキシフェニル)アダマンタンを用いた以外は、実施例13と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の5%重量減少温度は550℃以上、比誘電率は2.1であった。

【0074】

比較例4

実施例13において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにN-メチルピロリドン(NMP)とシクロヘキサノン(CHN)の混合液[NMP:CHN=2:1(重量比)]を用いた以外は、実施例13と同様の操作を行って高分子膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定し、2900 cm<sup>-1</sup>付近(2857 cm

$^{-1}$ 、 $2928\text{ cm}^{-1}$ ：シッフ塩基のシクロヘキサン環)の吸収が強かった。これは、溶媒として用いたシクロヘキサノンとモノマーとしての芳香族ポリアミンとの反応により形成したシッフ塩基が残存しており、イミダゾール環の形成が阻害されていることを意味している。得られた膜の5%重量減少温度は $455^{\circ}\text{C}$ 、比誘電率は2.6であった。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ )

805 (m)、1280 (m)、1403 (m)、1450 (s)、1522 (w)、  
1625 (w)、2857 (s)、2928 (s)、3419 (w)

【0075】

#### 比較例 5

実施例 13において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにN-メチルピロリドン (NMP) とシクロペンタノン (CPN) の混合液 [NMP:CPN=2:1 (重量比)] を用いた以外は、実施例 13と同様の操作を行って高分子膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 $2900\text{ cm}^{-1}$ 付近 ( $2857\text{ cm}^{-1}$ 、 $2928\text{ cm}^{-1}$ ：シッフ塩基のシクロペンタン環)の吸収が強かった。これは、溶媒として用いたシクロペンタノンとモノマーとしての芳香族ポリアミンとの反応により形成したシッフ塩基が残存しており、イミダゾール環の形成が阻害されていることを意味している。得られた膜の5%重量減少温度は $450^{\circ}\text{C}$ 、比誘電率は2.7であった。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ )

805 (m)、1280 (m)、1403 (m)、1450 (s)、1522 (w)、  
1625 (w)、2857 (s)、2928 (s)、3419 (w)

【0076】

#### 比較例 6

実施例 13において、溶媒として、N-メチルピロリドンの代わりにN-メチルピロリドン (NMP) とアセトンの混合液 [NMP:アセトン=2:1 (重量比)] を用いた以外は、実施例 13と同様の操作を行って高分子膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 $2900\text{ cm}^{-1}$ 付近 ( $2857\text{ cm}^{-1}$ 、 $2928\text{ cm}^{-1}$ ：シッフ塩基のメチリデン基)の吸収が強い。これは、溶媒として用いたアセトンとモノマーとしての芳香族ポリアミンとの反応により形成したシッフ塩基が残存しており、イミダゾール環の形成が阻害されていることを意味している。得られた膜の5%重量減少温度は $495^{\circ}\text{C}$ 、比誘電率は2.6であった。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ )

805 (m)、1280 (m)、1403 (m)、1450 (s)、1522 (w)、  
1625 (w)、2857 (m)、2928 (m)、3419 (w)

【0077】

#### 比較例 7

攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸5.37 g (20 mmol)、3, 3'-ジアミノベンジジン6.43 g (30 mmol)、ポリリン酸100 gを加え、窒素雰囲気下、 $200^{\circ}\text{C}$ で12時間加熱し、攪拌した。冷却後、反応液に水を加え析出した固体を濾過により取り出し、炭酸水素ナトリウム水溶液、水、メタノールを用いて洗浄することにより、ポリベンズイミダゾールを固体として得た。得られたポリベンズイミダゾールの固体を、N-メチルピロリドン (NMP:溶媒) に溶解させてようと試みたが、溶解せず、スピンコート法による薄膜化が不可能であり、目的の薄膜は得られなかった。

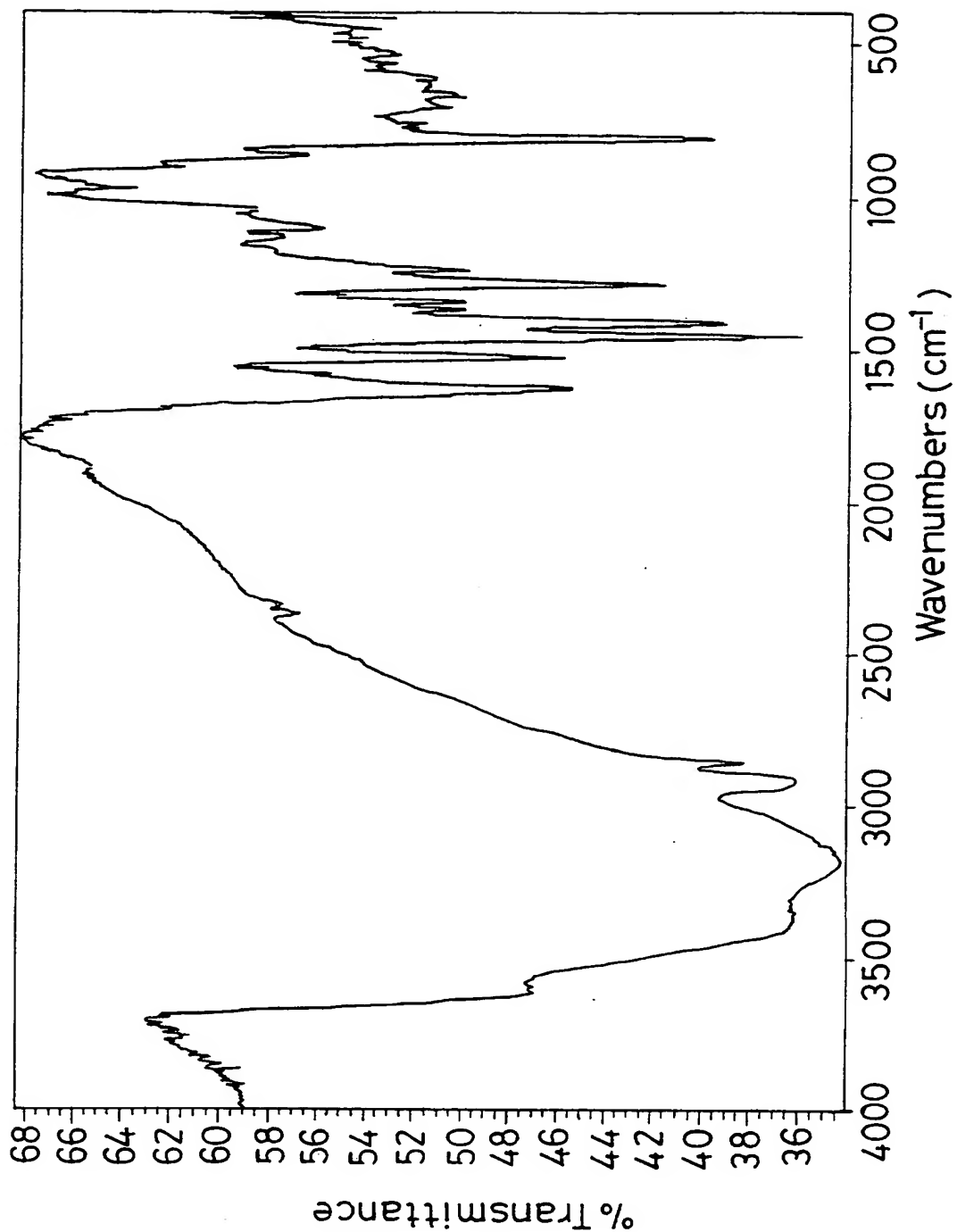
【図面の簡単な説明】

【0078】

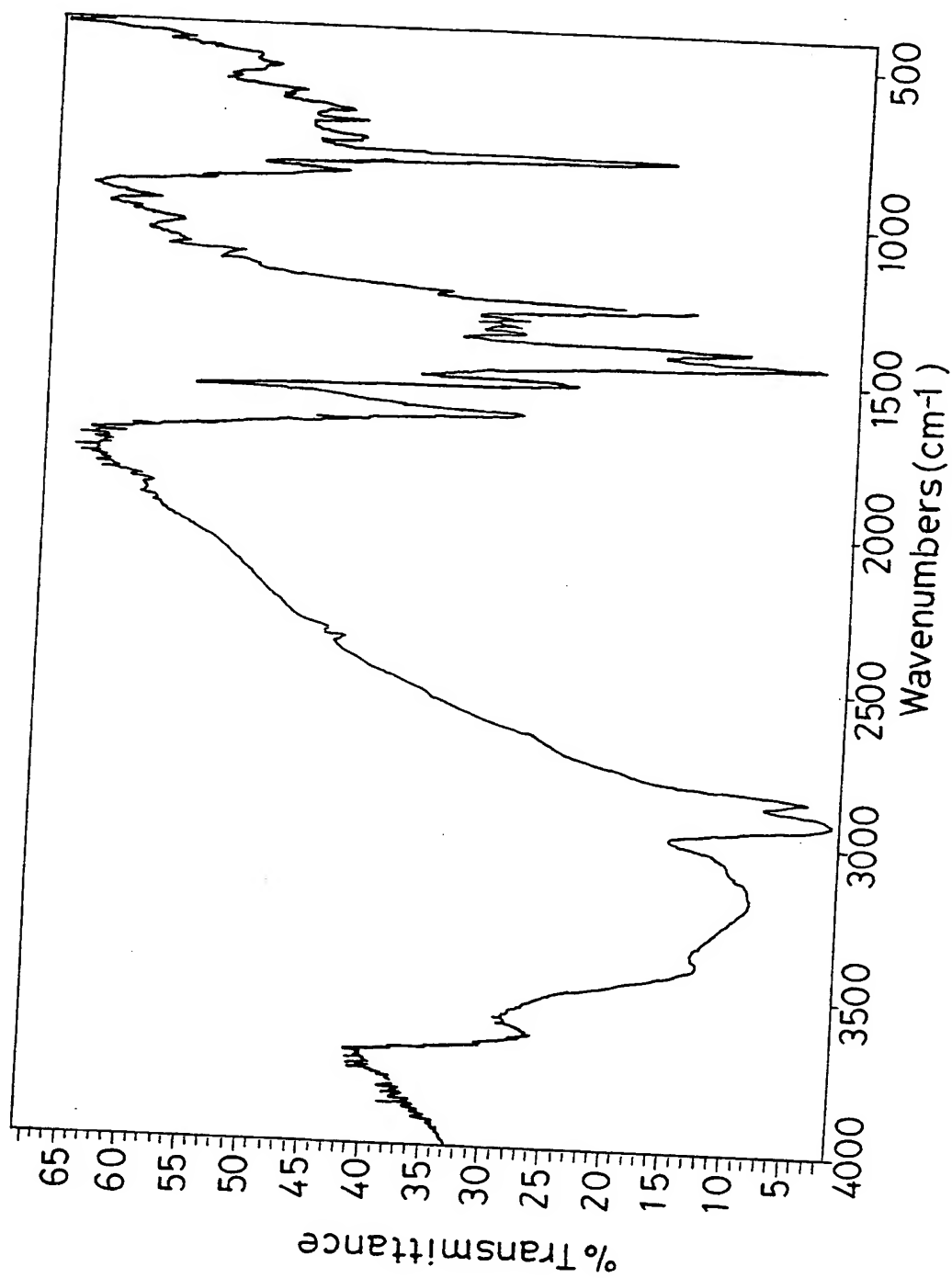
【図1】 実施例 1 で得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルである。

【図2】 比較例 1 で得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルである。

【書類名】図面  
【図1】



【図 2】



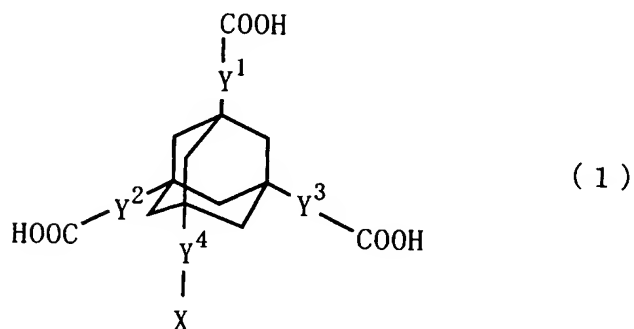
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体部品などに有用な高耐熱かつ低誘電率のポリベンズアゾール絶縁膜を形成する材料を提供する。

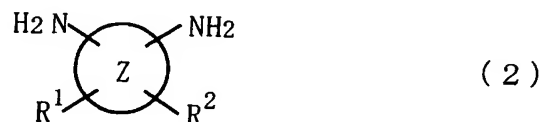
【解決手段】 本発明の絶縁膜形成材料は、ケトン及びアルデヒド以外の溶媒に、下記式(1)

【化1】



(式中、Xは水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)  
で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

【化2】



(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、モノ置換アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)  
で表される芳香族ポリアミンとを溶解して得られる重合性組成物からなることを特徴とする。

【選択図】           なし



特願 2 0 0 3 - 3 2 5 5 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 9 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏 名

ダイセル化学工業株式会社